

Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte I). Hidrogenación de 1-hexeno con el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dfffm})$

Metallic complexes supported on functionalized MCM-48 in catalytic reactions (Part I). 1-hexene hydrogenation with $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dfffm})$ complex

Vielma, Joel E.^{1*}; Contreras, Ricardo R.¹; Fontal, Bernardo¹; Reyes, Marisela¹; Bellandi, Fernando¹; Fonseca, Yuraima¹; Araque, Cesar¹; Parra, María¹ y Díaz, Juan C.²

¹ Laboratorio de Organometálicos, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Núcleo Pedro Rincón Gutiérrez, Mérida-Venezuela, 5101.

² Departamento de Biología y Química, Nucleo Universitario "Rafael Rangel", Universidad de Los Andes, Trujillo-Venezuela, 3102.

*joeleduardo@ula.ve

Resumen

El complejo $\text{Re}(\text{CO})_8(\mu\text{-dfffm})$ (dfffm =difenilfosfinometano) fue soportado sobre MCM-48 funcionalizado mediante el método post-síntesis con ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y el ligando de pasivación trietoximetilsilano. El catalizador obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja (IR-TF), espectrometría de masas (EM), análisis termogravimétricos (TGA), medidas de adsorción y desorción de nitrógeno y análisis químico por microscopia electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos-X (MEB/EDX), y utilizado en reacciones de hidrogenación de 1-hexeno, demostrando altos porcentajes de conversión y fue reutilizado hasta en cinco oportunidades sin pérdida apreciable de la actividad catalítica.

Palabras Claves: Complejos de renio, catalizadores híbridos, hidrogenación.

Abstract

$\text{Re}(\text{CO})_8(\mu\text{-dfffm})$ (dfffm =diphenylphosphinmethane) was supported on functionalized MCM-48 using a post-synthesis method with [3-(2-aminoethylamino)propyl] and trimethoxysilane as anchoring and passivation ligands respectively. The catalyst obtained was characterized with infrared spectroscopy (IR-FT), mass spectrometry (MS), thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen adsorption-desorption and scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). Catalysts were used on 1-hexene hydrogenation reactions and show high conversion rates and were reused up to five times without great loss of catalytic activity.

Key words: Rhenium complexes, hybrid catalysts, hydrogenation.

1 Introducción

Los catalizadores homogéneos presentan algunas desventajas frente a sus similares heterogéneos, especialmente en lo que respecta a la recuperación del catalizador y separación de los productos de reacción (Cornils y col., 1996); sin embargo, los catalizadores homogéneos aventajan a los

heterogéneos en cuanto a la selectividad, por esta razón en los últimos dos lustros se viene proponiendo el desarrollado de nuevos sistemas catalíticos que permiten utilizar las ventajas de la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. En este sentido se han preparado, mediante diferentes métodos de síntesis, nuevos "catalizadores híbridos", los cuales consisten en un complejo de coordinación soportado sobre sólidos orgánicos e inorgánicos tales como: polímeros, zeo-

litas, alúmina, o sílice, pasando por materiales nanoestructurados hasta llegar a soportes tales como la MCM-41 y la MCM-48, entre otros (Araque y col., 2013; Leadbeater y col., 2002; Wight y col., 2002; García y col., 2010).

Una gran variedad de complejos de diferentes metales de transición como rodio y rutenio han sido soportados sobre MCM-41 y MCM-48 y utilizados en diversas reacciones de importancia significativa: hidrogenación e hidroformilación de olefinas, reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura, entre otras (Fukaya N y col., 2014), demostrando alta actividad y selectividad, incluso mayor a la de sus similares homogéneos (Wrzyszczy col., 2002; Bitterwolf y col., 2004). En el presente trabajo fue soportado el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})$ sobre MCM-48 funcionalizado mediante el método post-síntesis con el ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano, sobre el cual enlazan los complejos de coordinación y el ligando de pasivación trietoximetilsilano, que se utiliza para neutralizar un porcentaje de los grupos hidroxilos (-OH) de la superficie del soporte, y evitar la descomposición de los complejos por oxidación del centro metálico. Adicionalmente, se estudió su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de 1-hexeno encontrando, que el catalizador híbrido es comparativamente más eficiente que el sistema homogéneo.

2 Parte Experimental

2.1 Reactivos y Equipos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de las casas comerciales; Aldrich, Merck, Riedel de Haën, Fisher Chemicals y los gases fueron obtenidos de la casa comercial AGA de Venezuela. Los reactivos fueron usados sin tratamiento previo y los solventes fueron purificados mediante los métodos descritos en la literatura (Armarego y col., 2013). Los espectros IR-TF se realizaron en un equipo Perkin Elmer 1725-X FTIR, en pastillas de KBr en la región de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} . Los espectros de masas fueron realizados en un espectrómetro de masas Hewlett Packard System MS/GC/5988A, empleando la técnica de ionización por impacto electrónico. En los análisis termogravimétricos se utilizó un equipo SDT Q600; las medidas fueron llevadas a cabo desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ con una tasa de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de aire de $100\text{ mL}/\text{min}$. Las medidas de adsorción-desorción de N_2 fueron realizadas en un sortómetro Micrometrics ASAP 2010; en cada experimento se utilizó N_2 como adsorbato a la temperatura de nitrógeno líquido ($-196,15\text{ }^\circ\text{C}$), en un rango de presiones relativas entre $0,03\text{--}0,95\text{ P}/\text{P}_0$. Los estudios de morfología y la composición química del catalizador sintetizado fueron efectuados utilizando un microscopio FEI Quanta 200 FEG, equipado con un detector EDX SDD EDAX Apollo X. En el estudio de la composición química las condiciones del análisis fueron las siguientes: voltaje acelerador 30 kV , tamaño de punto del haz 4 nm , alto vacío. Se seleccionaron tres áreas de $14.600\text{ }\mu\text{m}^2$ en distintas zonas

de la muestra, para posteriormente promediar la composición química detectada. Los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas fueron analizados en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Autosystem 900, con software acoplado PE Nelson, con una columna capilar marca Quadrex de metil silicona de 50 m de longitud por $0,52\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro; en todos los casos la temperatura del inyector y la temperatura del detector fue $170\text{ }^\circ\text{C}$, y se utilizó un gradiente de temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $140\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos a $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2 Síntesis del complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})$

El complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})]$ (donde dffm = difenilfosfinoetano) fue sintetizado por el método descrito en la literatura (Brown y col., 1984): $0,5\text{ g}$ ($0,766\text{ mmoles}$) de $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ fueron disueltos en 10 mL de diclorometano seco, posteriormente se añadió 1-hexeno ($0,0628\text{ g}$, $0,766\text{ mmoles}$) y se irradió la mezcla con luz ultravioleta por medio de una lámpara de mercurio (*Pen-Ray Mercury Lamp* modelo 11SC-1, $\lambda = 254\text{ nm}$), con agitación continua y atmósfera inerte de argón por 24 h. Finalizado el tiempo de irradiación se agregó el ligando difenilfosfinometano en una relación molar de 1:1, bajo atmósfera inerte de argón y se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente por espacio de 72 h. El precipitado amarillo obtenido se filtró por succión y se lavó con 3 porciones de 10 mL de diclorometano.

2.3 Síntesis del soporte MCM-48

El material mesoporoso MCM-48 fue sintetizado por el método descrito en la literatura (Galarneau y col., 2005).

2.4 Procedimiento general de funcionalización del soporte MCM-48

El soporte MCM-48, antes de ser utilizado, fue sometido a un proceso de secado a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 4 h. Una vez seco fue sometido a las reacciones de funcionalización mediante el método post-síntesis (Soundiressane y col., 2007), el cual consiste en adicionar sobre este sólido, en pasos sucesivos, las especies de interés tales como los ligandos de anclaje y pasivación junto al complejo de coordinación como se muestra a continuación.

2.5 Adición del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano.

$1,0\text{ g}$ de MCM-48 suspendido en 50 mL de tolueno seco fue agitado vigorosamente a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Posteriormente se agregó lentamente $0,1\text{ g}$ ($0,45\text{ mmol}$) del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y la mezcla se reflujo, con agitación constante durante 24 h, bajo atmósfera inerte de argón. El sólido obtenido, de color castaño claro, fue filtrado por succión y posteriormente se realizó una extracción Soxhlet usando como solvente diclorometano du-

rante 6 h. El sólido obtenido finalmente fue secado al vacío y rotulado como **NH₂-MCM-48**.

2.6 Adición del ligando de pasivación trietoximetilsilano

Utilizando 1,0 g del sólido **NH₂-MCM-48**, se repitió el mismo procedimiento anterior, usando el ligando de pasivación trietoximetilsilano. El producto obtenido fue rotulado como **NH₂-P-MCM-48**.

2.7 Anclaje del complejo $Re_2(CO)_8(\mu-dffm)$

Según el procedimiento reportado (Soundiressane y col., 2007) 1,0 g del sólido **NH₂-P-MCM-48** y 0,1 g (0,1019 mmol) del complejo $Re_2(CO)_8(\mu-dffm)$ se refluaron en tolueno por espacio de 24 h. El sólido obtenido color castaño fue etiquetado como **Re-NH₂-P-MCM-48**.

2.8 Procedimiento general seguido en las pruebas catalíticas

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en reactores tipo *Batch* (Parr) de 10 mL, la temperatura fue suministrada por hornos verticales de calentamiento y monitoreada por controladores de temperatura tipo *PID* y termocuplas tipo *K*, la agitación fue proporcionada por planchas magnéticas. Las reacciones se llevaron a cabo de la siguiente manera: se adicionaron 5 mL de tetrahidrofurano seco en la camisa del reactor, posteriormente se añadieron 0,005 g del catalizador híbrido y el sustrato 1-hexeno según la relación sustrato/catalizador requerida; el reactor fue cerrado y se presurizó y despresurizó en tres oportunidades con hidrógeno (H₂), a efectos de purgar el sistema; posteriormente fue presurizado con la presión adecuada de hidrógeno (H₂). El reactor se llevó al horno de calentamiento y el tiempo inicial de la reacción se tomó cuando el controlador alcanzó la temperatura apropiada.

3 Discusión y Resultados

Caracterización del catalizador híbrido **Re-NH₂-P-MCM-48**.

3.1 Espectroscopia Infrarroja

Se realizaron los espectros de infrarrojo de los sólidos mesoporosos **MCM-48**, **NH₂-MCM-48** y **NH₂-P-MCM-48** (Fig. 1); en todos los casos se observaron las bandas características correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos $\nu(\text{SiO-H})$ alrededor de 3450 cm^{-1} y 810 cm^{-1} respectivamente; también se aprecia en 1106 cm^{-1} una banda ancha e intensa que corresponde al estiramiento $\nu_s(\text{O-Si-O})$. En el caso de los espectros del **MCM-48** modificado con los ligandos de anclaje y pasivación: **NH₂-MCM-48** y **NH₂-P-MCM-48**, se pudo observar la aparición de una nueva señal alrededor de 2940 cm^{-1} que se asignó

como el estiramiento simétrico $\nu(-\text{C-H})$ de la cadena alquílica, solapado con el estiramiento $\nu(-\text{N-H})$, lo cual es consistente con la estructura del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano. En el espectro del catalizador híbrido **Re-NH₂-P-MCM-48** (Fig. 1e), se pueden apreciar cuatro nuevas bandas entre 2072 cm^{-1} y 1908 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de los carbonilos metálicos, lo cual indica el anclaje del complejo de renio bajo la forma de la especie $Re_2(\text{CO})_6(\mu-dffm)$.

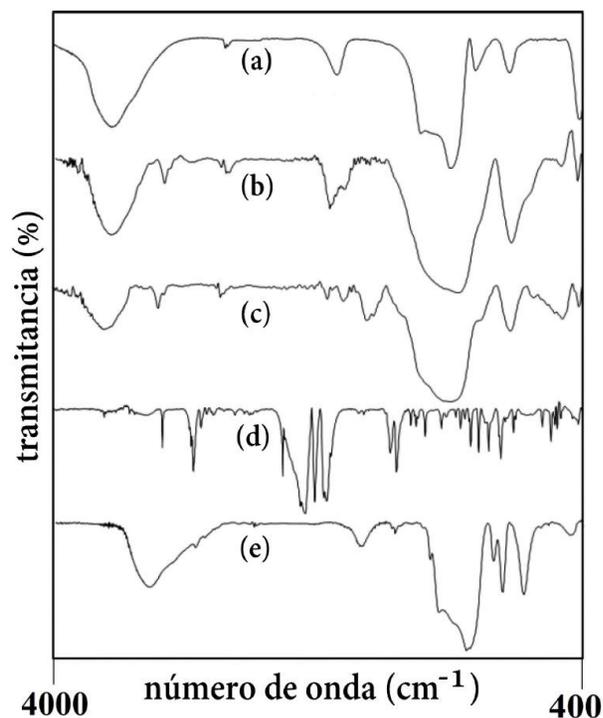


Fig. 1. Espectro de FTIR (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) de: (a) MCM-48; (b) **NH₂-MCM-48**; (c) **NH₂-P-MCM-48**; (d) complejo $Re_2(\text{CO})_8(\mu-dffm)$; (e) catalizador híbrido **Re-NH₂-P-MCM-48**

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de rayos-x (SEM/EDX)

En la tabla 1 se puede observar el análisis químico de todos los compuestos sintetizados utilizando SEM/EDX. En el caso del soporte **MCM-48** solo se aprecia la presencia de silicio y oxígeno, mientras que en los sólidos **NH₂-MCM-48** y **NH₂-P-MCM-48** se observó adicionalmente la presencia de carbono y nitrógeno, lo cual es un indicio de que efectivamente se ha soportado sobre el **MCM-48** los ligandos de anclaje y pasivación. En el caso del catalizador híbrido **Re-NH₂-P-MCM-48**, además de la presencia de silicio, carbono, nitrógeno y oxígeno, se pudo observar la presencia de renio y fósforo, lo cual demuestra que fue posible anclar el complejo $Re_2(\text{CO})_6(\mu-dffm)$ al soporte **MCM-48** funcionalizado.

En las micrografías obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB), mostradas en la Fig. 2 y correspondientes al catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48, se puede observar la morfología de los compuestos, la cual presentó aglomerados de partículas con apariencia esponjosa e irregular. Esta morfología es típica y ha sido reportada para catalizadores híbridos de diferentes metales de transición sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-48 y SBA-15 (Sahoo y col., 2008). Es importante destacar que luego de la incorporación de las diferentes especies sobre el material de partida MCM-48, no se aprecian cambios en la morfología del mismo, lo cual concuerda con lo reportado (Sakthivel y col., 2005) y apunta a que la estructura del sólido mesoporoso se mantiene después de los diferentes pasos de síntesis.

Tabla 1. Resultados del análisis químico elemental de los compuestos sintetizados

Compuesto	% Observado					
	Si	O	C	N	Re	P
MCM-48	55,22	44,78	-	-	-	-
NH ₂ -MCM-48	50,47	44,98	3,58	0,97	-	-
NH ₂ -P-MCM-48	50,17	44,11	4,17	1,05	-	-
Re-NH ₂ -P-MCM-48	41,38	46,29	7,79	1,64	2,72	0,18

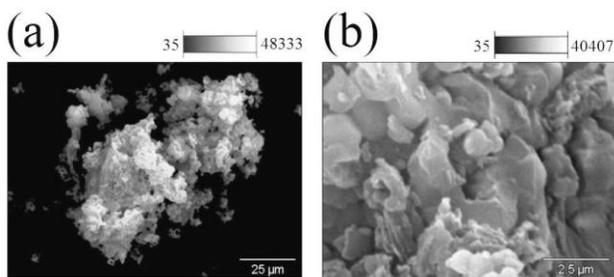


Fig. 2. Micrografías por SEM del catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48: (a) 25 µm y (b) 2,5 µm.

3.3 Medidas de adsorción y desorción de nitrógeno

Todos los sólidos sintetizados mostraron una isoterma tipo IV de acuerdo a la nomenclatura IUPAC, que corresponde a un material mesoporoso. En la tabla 2 se pueden observar los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para las muestras MCM-48, NH₂-MCM-48, NH₂-P-MCM-48 y el catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48. El área superficial fue obtenida aplicando la ecuación de BET a la isoterma de adsorción de nitrógeno y los parámetros volumen de poro y diámetro de poro fueron calculados a partir del modelo BJH (Webb, 1997). Al comparar los valores obtenidos se puede apreciar que, a medida que se incorporan nuevas especies sobre el sólido MCM-48, existe una disminución gradual de cada uno de los parámetros estudiados, lo cual revela que el ligando de anclaje, el ligando de pasivación y el Re₂(CO)₆(μ-dffm), se han anclado tanto en la superficie del sólido como en el interior de los poros del mismo.

Tabla 2. Medidas de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro

Compuesto	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
MCM-48	1080	0,8303	3,0235
NH ₂ -MCM-48	745	0,6296	2,8432
NH ₂ -P-MCM-48	695	0,4761	2,7404
Re-NH ₂ -P-MCM-48	390	0,4287	2,2462

3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron termogramas (TGA/DSC) de todos los productos de reacción; en el caso del soporte MCM-48 solo se aprecia una pérdida, entre 60 °C y 150 °C, reportada como agua de red (Brown, 2001). En el caso de los materiales NH₂-MCM-48 y NH₂-P-MCM-48 se aprecia, también se observó una pérdida inicial entre 60 °C y 150 °C que corresponde a agua de red, mientras que en el rango de 150 °C y 800 °C se pudo apreciar una pérdida aproximada de 10 % de la masa inicial, que se atribuye a los fragmentos orgánicos correspondientes tanto al ligando de anclaje como al ligando de pasivación. En el caso del catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48, se observó un cambio en la estabilidad térmica de los materiales obtenidos, lo cual ha sido asociado a la presencia de compuestos orgánicos (ligando de anclaje, ligando de pasivación y el complejo Re₂(CO)₆(μ-dffm). Este comportamiento ha sido observado en catalizadores híbridos similares (Adam y col., 2012). En el termograma del catalizador híbrido (Fig. 3) podemos observar una curva de descomposición térmica que posee una gran estabilidad hasta los 220 °C, temperatura a la cual comienza a degradarse térmicamente; además se aprecian dos pérdidas de 40,15 % y 23,54 % que se pueden atribuir a los ligandos dispuestos en la periferia del complejo Re₂(CO)₆(μ-dffm), es decir, corresponden pérdida del ligando difenilfosfinometano y el monóxido de carbono.

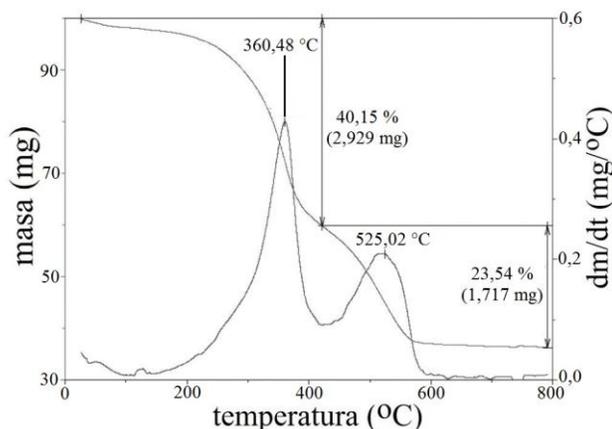


Fig. 3. Termograma (TGA/DSC) del catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48

3.5 Espectrometría de Masas

El método de espectrometría de masas por impacto

electrónico ha sido extensamente aplicado a compuestos inorgánicos (Henderson y col., 2005) y especies soportadas (Akashi T y col., 2013), partiendo del hecho de que en las condiciones de trabajo, solo la parte orgánica (ligando anclaje, de pasivación, y los ligandos de la esfera de coordinación del complejo soportado) alcanzarán la cámara de ionización.

En el espectro de masas del catalizador híbrido $\text{Re-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ se observaron una serie de iones con número impar de electrones basados en la ruptura del enlace Si-C de la cadena del ligando de anclaje. Las masas de estos iones así como el patrón isotópico, llevan a concluir que el complejo original $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})$ se enlazó a la cadena del ligando de anclaje ($-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) a través de los nitrógenos, de manera bidentada, por pérdida de dos CO , formando un anillo de seis miembros con ambos átomos metálicos, lo cual es consistente con el “efecto quelato”, e implica el anclaje de la especie $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dffm})$.

En la Fig. 4 se muestra el patrón de fragmentación de catalizador híbrido **Re-NH₂-P-MCM-48**; en 1025,65 m/z se puede apreciar un ion correspondiente que es el resultado de la ruptura del enlace Si-C del ligando de anclaje sobre el soporte MCM-48, el cual se puede denominar como “ion padre”. La fragmentación se inicia con la pérdida del ligando difenilfosfinometano produciendo un ion en 640,50 m/z, luego se observó el comportamiento característico de los carbonilos metálicos, es decir, la pérdida consecutiva de unidades de 28 m/z, correspondientes a los CO coordinados al complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dffm})$, por esta razón se observan dos iones uno en 613,60 m/z y otro en 585,05 m/z.

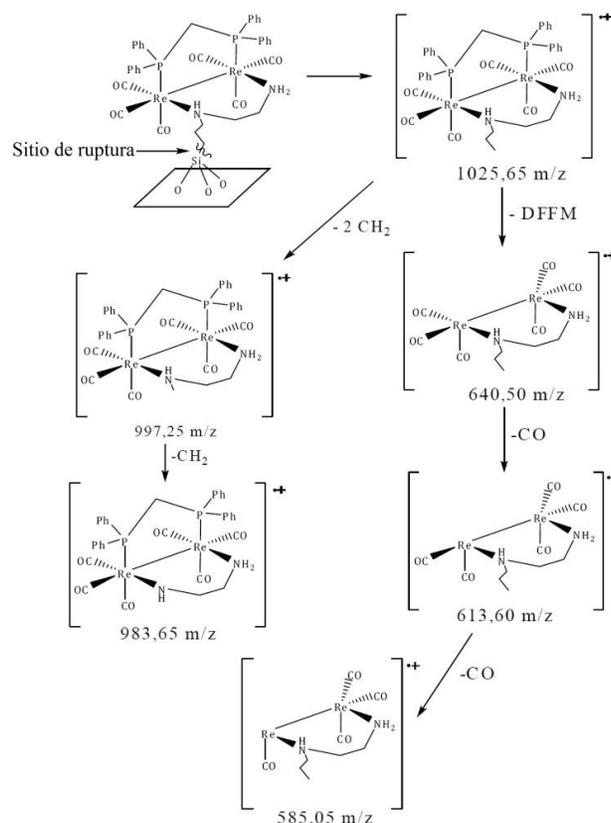


Figura 4. Patrón de fragmentación del catalizador híbrido $\text{Re-NH}_2\text{-P-MCM-48}$

4 Pruebas catalíticas

4.1 Optimización del tiempo de reacción

Para el estudio del tiempo de reacción, las pruebas catalíticas se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: temperatura = 100 °C, presión de H_2 = 1000 psi, relación S/C = 400:1, y se fue cambiando el tiempo de reacción desde 24 h hasta 72 h; el catalizador muestra un máximo de conversión a las 72 h de 90,85% y el aumento de la conversión de 1-hexeno es típico con el incremento del tiempo de reacción. Un aspecto relevante que se aprecia en estas reacciones es la formación de los productos de isomerización del sustrato *cis*-2-hexeno y *trans*-2-hexeno. La Fig. 5 muestra que a medida que aumentamos el tiempo de reacción el porcentaje de los isómeros disminuye, es decir, existe un incremento en la quimioselectividad hacia la formación de hexano a medida que aumentamos el tiempo de reacción, esto nos indica que el catalizador puede hidrogenar los isómeros formados, los cuales son sustratos más impedidos estéricamente que el 1-hexeno.

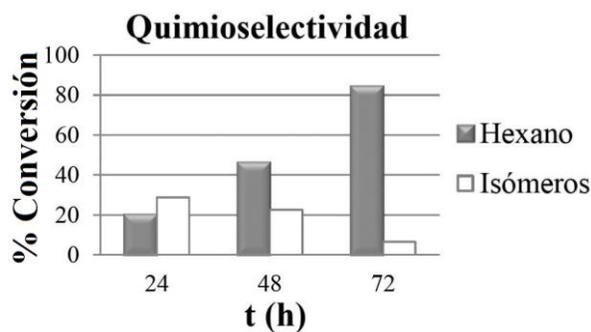


Fig. 5. Gráfico del estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido $\text{Re-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ en función del tiempo

4.2 Optimización de la temperatura

El estudio del comportamiento del catalizador en función de la temperatura las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: tiempo = 72 h, presión de gas de H_2 = 1000 psi, relación S/C = 400:1 y se fue cambiando la temperatura desde 60 °C hasta 140 °C. Los resultados expuestos en la Fig. 6-a y muestran un aumento de la conversión de 1-hexeno con el incremento de la temperatura; sin embargo, a temperaturas superiores a los 100 °C, la formación de los productos de isomerización aumenta con-

siderablemente, haciendo la reacción menos quimioselectiva 6-b.

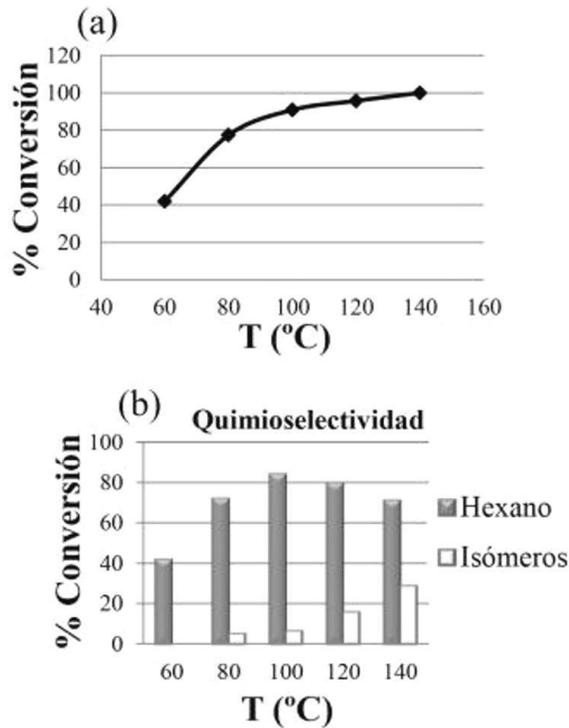


Fig. 6. Gráfico(a) estudio de la actividad; Gráfico (b) estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48 en función de la temperatura

4.3 Optimización de la presión de hidrógeno H₂

La optimización de la presión de H₂, se realizó bajo las siguientes condiciones: tiempo = 72 h, temperatura = 80 °C, relación S/C = 400:1 y se fue cambiando la presión del sistema desde 400 psi hasta 1000 psi. Los resultados se aprecian en la Fig. 7-a y se puede apreciar un aumento de la conversión de 1-hexeno con el aumento de la presión de H₂. La reacción a 800 psi de H₂ muestra un máximo de conversión; no obstante, a 1000 psi, aunque disminuye el porcentaje de conversión, los productos de la isomerización del sustrato se encuentran en menor porcentaje. Un aspecto relevante que se aprecia en este estudio, es que bajas presiones (entre 400 psi y 600 psi) el porcentaje de isomerización es menor que a presiones mayores (Fig. 7-b).

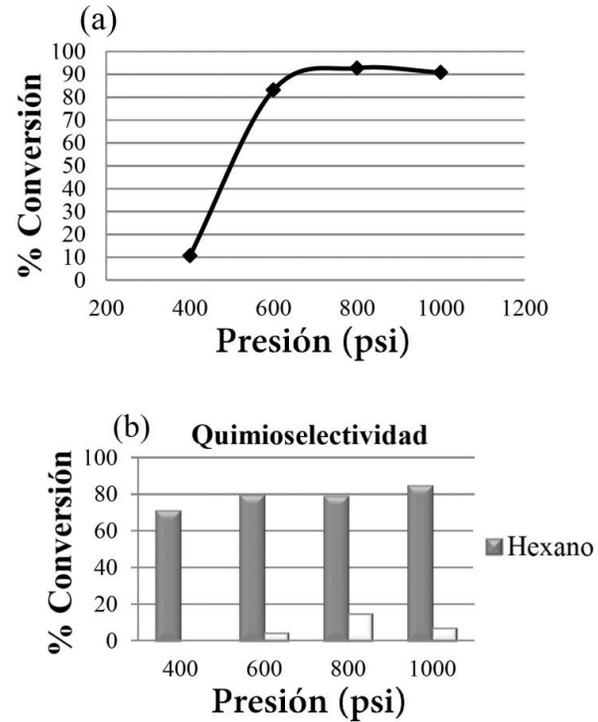


Fig. 7. Gráfico (a) estudio de la actividad; Gráfico (b) estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido Re-NH₂-P-MCM-48 en función de la presión

4.4 Optimización de la relación sustrato/catalizador (S/C)

El estudio de la relación S/C se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: tiempo = 72 h, temperatura = 80 °C, presión de H₂ = 800 psi y se fue cambiando la relación S/C desde 400:1 hasta 1000:1. La Fig. 8-a muestra altos porcentajes de conversión y que la reacción con una relación S/C 1000:1 sigue siendo activa y selectiva hacia la formación del producto de hidrogenación (Fig. 8-b).

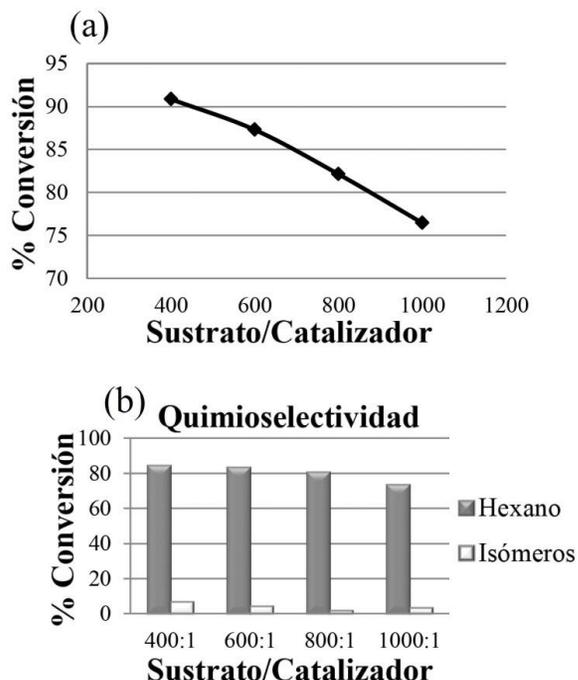


Fig. 8. Gráfico (a) estudio de la actividad; Gráfico (b) estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido $\text{Re-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ en función de la relación sustrato/catalizador

4.5 Reutilización del catalizador y prueba de la gota de mercurio

El estudio de la reutilización del catalizador se desarrolló bajo las condiciones óptimas de reacción: tiempo = 72 h, temperatura = 80 °C, presión de H_2 = 800 psi y relación S/C = 1000:1, los resultados mostrados en la Fig. 9 indican que en el primer uso del catalizador, se obtiene un alto porcentaje de conversión del sustrato (> 90 %) y a medida que reutilizamos el catalizador, se observa una disminución progresiva del porcentaje de conversión, esto se puede atribuir a la lixiviación del complejo metálico (Xu y col., 2007) o a la descomposición parcial del catalizador híbrido, lo cual es típico para este tipo de sistemas (Basset y col., 1998). En el quinto uso del catalizador, a la reacción se le adicionó una gota de mercurio, obteniéndose un porcentaje de conversión del 53,97 %, lo que nos indica que la conversión del sustrato corresponde al catalizador híbrido y no a posibles partículas metálicas que eventualmente pudieran estar presentes como consecuencia de la descomposición del mismo.

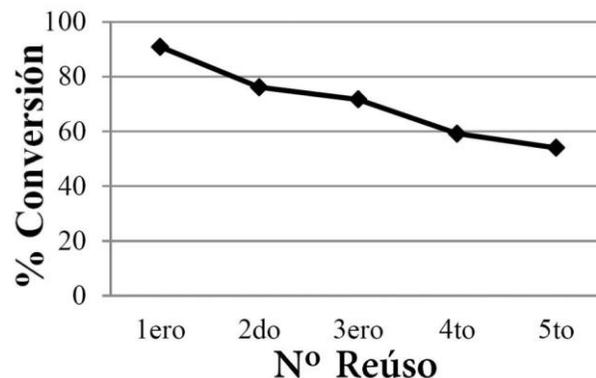


Fig. 9. Gráfico del estudio del reuso del catalizador híbrido $\text{Re-NH}_2\text{-P-MCM-48}$.

4.6 Comparación del catalizador híbrido $\text{Re-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ con su similar en fase homogénea.

Bajo condiciones óptimas de reacción el catalizador híbrido $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})]\text{-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ muestra un $\text{TON} = 900$ y $\text{TOF} = 12,5 \text{ h}^{-1}$, al comparar estos resultados con los reportados para catalizadores similares de renio en fase homogénea ($\text{TON} = 400$ y $\text{TOF} = 200 \text{ h}^{-1}$) (Enderle B y Gates B, 2003) podemos observar que el catalizador híbrido es capaz de convertir un mayor número de moles del sustrato por mol del catalizador; no obstante, la velocidad de reacción es mucho más lenta, lo que se refleja en un TOF bastante bajo, este hecho es característico en los sistemas heterogéneos y es posiblemente el resultado de dificultades en la difusión del sustrato para acceder al catalizador.

5 Conclusiones

Se funcionalizó mediante el método post-síntesis, el sólido mesoporoso MCM-48 y se consiguió inmovilizar el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})$ sintetizando exitosamente. Se realizó el estudio de su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de 1-hexeno, mostrando altos porcentajes de conversión, con un $\text{TON} = 900$ mayor que el reportado para el mismo complejo de renio en condiciones de catálisis homogénea. Luego de reutilizar los catalizadores en cinco oportunidades, se aprecia un porcentaje de conversión aceptable (> 50%).

Referencias

- Adam F, Mohammed-Hello K, Chai S-J, 2012, The heterogenization of *o*-l-phenylalanine-Ru(III) complex and its application as catalyst in esterification of ethyl alcohol with acetic acid chemical, *Chem Eng Res Des*, vol. 90, pp. 633–642.
- Akashi T, Nakazawa J, Hikichi S, 2013, Iron complex immobilized catalyst based on β -ketiminate ligand: Alkene oxygenation activity depending on the morphology of silica support and the structures of base additives, *J Mol Cat A*:

Chem, vol. 371, pp. 42-47.

Araque CA, Fontal B, Contreras RR, Bellandi F, Parra MF, Vielma J, Cardozo EJ, 2013, Síntesis, caracterización e hidroformilación catalítica de 1-hexeno con nuevos sistemas híbridos: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ sobre SiO_2 funcionalizada, Revista Ciencia e Ingeniería, vol. 34, No 1, pp. 37-44.

Armarego WLF, Chai B, 2013. Purification of laboratory chemicals. Editorial Butterworth-Heinemann, Kidlington.

Basset J, Lefebvre F, Santini C, 1998, Surface Organometallic Chemistry some fundamental features including the coordination effects of the support, Coord Chem Rev, vol. 178, pp. 1703-1723.

Bitterwolf TE, Newel JD, Carver CT, Shane R, Linehan JC, Fryxell G, 2004, Rhodium catalysts bound to functionalized mesoporous silica, Inorg Chim Acta, Vol. 357, pp. 3001-3006.

Brown ME, 2001, Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, Editorial Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.

Cornils B, Herrmann WA, 1996, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Editorial VCH, New York.

Enderle B, Gates B, 2003, Alkene hydrogenation catalyzed by rhenium carbonyls bonded to highly dealuminated Y zeolite: spectroscopic characterization of the working catalyst, J Mol Catal A: Chem, vol. 204, pp. 473-481.

Fukaya N, Onozawa S, Ueda M, Miyaji T, Takagi Y, Sakakura T, Yasuda H, 2014, Palladium phosphine complex catalysts immobilized on silica via a tripodal linker unit for the Suzuki-Miyaura coupling reactions of aryl chlorides, J Mol Catal A: Chem, vol. 385, pp. 7-12.

Galarneau A, Driole M-F, Petitto C, Chiche B, Bonelli B, Armandi M, 2005, Effect of post-synthesis treatment on the stability and surface properties of MCM-48 silica, Micropor Mesopor Mat, vol. 83, pp. 172-175.

García, Edder, Rondón, J, Belandria L, Meléndez H, Lugo C, Imbert F., 2010, Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobrenano partículas de MgO. Revista Ciencia e Ingeniería. vol. 31, No 2, pp. 77-82.

Henderson W, McIndoe JS, 2005, Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools-Techniques-Tips, Editorial John Wiley & Sons, Chichester.

Leadbeater NE, Marco M, 2002, Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis, Chem Rev, vol. 102, pp. 3217-3274.

Lee K-W, Penninton W, Wallace Cordes A, Brown T, 1984, Organometallics, vol. 3, pp. 404-413.

Sahoo S, Kumar P, Lefebvre F, Halligudi SB, 2008, Enantioselective hydrogenation of olefins by chiral iridium phosphorothioite complex covalently anchored on mesoporous silica, J Catal, vol. 254, pp. 91-100.

Sakthivel A, Zhao J, Raudaschl-Sieber G, Hanzlik M, Chiang A, Kuhn FE, 2005, Heterogenization of chiral mo-

lybdenum(VI) dioxo complexes on mesoporous materials and their application in catalysis, Appl Catal A General, vol. 281, pp. 267-673.

Soundiresane T, Selvakumar S, Ménage S, Hamelin O, Fontecave M, Singh AP, 2007, Ru- and Fe- based N,N'-bis-pyridylmethyl-N-methyl-(1S-2S)-1,2-cyclohexanediamine complexes immobilized on mesoporous MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic application, J Mol Catal A: Chem, vol. 270, pp. 132-143.

Webb P, Orr C, 1997, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Editorial Micromeritics Instrument Corporation, Norcross.

Wight AP and Davis ME, 2002, Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts, Chem Rev, vol. 102, pp. 3589-3614.

Wrzyszczyk J, Zawadzki M, Trzaciak AM, Ziolkowski JJ, 2002, Rhodium complexes supported on zinc aluminates spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity, J Mol Catal A: Chem, vol. 189, pp. 203-210.

Xu R, Pang W, Yu J, Huo Q, Chen J, 2007, Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure, Editorial John Wiley and Sons, Singapore.

Recibido: 17 de junio de 2013

Revisado: 06 de febrero de 2014

Vielma, Joel E.: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales por la Universidad de Los Andes. Profesor adscrito al Grupo de Organometálicos y al Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA.

Contreras, Ricardo R.: Doctor en Química por la Universidad de Los Andes. Ex coordinador del Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Coordinador de Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Miembro Correspondiente de la Academia de Mérida. Correo electrónico: ricardo@ula.ve.

Fontal, Bernardo: Doctor en Química por la Universidad de California (Los Ángeles) EE.UU. Profesor del Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: fontal@ula.ve.

Reyes, Marisela: Magister en Química por la Universidad de California (Santa Bárbara) EE.UU. Profesora del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: reyes@ula.ve.

Bellandi Rullo, Fernando: Magister en Química por la Universidad de Los Andes. Coordinador del Laboratorio de

Organometálicos, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: bellandi@ula.ve

Fonseca, Yuraima: *Magister en Química por la Universidad de Los Andes. Profesora del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: fonsy@ula.ve.*

Araque, César: *Doctor en Química Aplicada mención Estudio de Materiales por la Universidad de Los Andes. Analista Químico II en control de calidad CVG Venalum. Correo electrónico: cesararaque@ula.ve.*

Parra, María: *Magister en Química por la Universidad de Los Andes. Jefe de producción Industrias Maldonado CA. Correo electrónico: mafer_p@hotmail.com.*

Díaz, Juan C: *Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales por la Universidad de Los Andes. Profesor adscrito al Departamento de Biología y Química, Nucleo Universitario “Rafael Rangel”, Trujillo – ULA. Correo electrónico: juand@ula.ve.*

